

PI JP 62007619 A 19870114 (198708)* 9p <--
ADT JP 62007619 A JP 1985-145982 19850703
PRAI JP 1985-145982 19850703
IC C01B033-02
AB JP 62007619 A UPAB: 19930922

Si1. is mfd. by emitting flame (46), which is generated by reaction of halogen with H₂, towards starting material. Supplying material cpd. deposit Si on surface of the starting material. Deposited Si is melted and appears as liq. drops (48), which are cooled and collected in a receiver located under the starting material.

ADVANTAGE - Since power consumption is small and prodn. rate is large, cost of the Si can be reduced.
1/5

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-7619

⑬ Int.Cl.⁴
C 01 B 33/02

識別記号

庁内整理番号
6526-4G

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月14日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全9頁)

⑮ 発明の名称 ケイ素の製造方法及び装置

⑯ 特 願 昭60-145982

⑰ 出 願 昭60(1985)7月3日

⑱ 発 明 者 田 邊 康 雄 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三菱化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 田 村 稔 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三菱化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 重 野 剛

明 細 書

1. 発明の名称

ケイ素の製造方法及び装置

2. 特許請求の範囲

(1) 出発材へ向けて、ハロゲンと水素との反応火炎を放射させると共に、この火炎中にケイ素原料化合物を供給して前記出発材表面にケイ素を析出させ、かつ、この析出したケイ素を溶融滴下させ、出発材下方にて捕集して得ることを特徴とするケイ素の製造方法。

(2) 滴下するケイ素を不活性ガスと接触させて冷却し、粒状物として捕集することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のケイ素の製造方法。

(3) ハロゲンは塩素であることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項に記載のケイ素の製造方法。

(4) ケイ素原料化合物は、一般式 SiH_nCl_m (式中 n は 0, 1, 2, 3 又は 4) で表わされる化合物の1種又は2種以上であることを特

徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項に記載のケイ素の製造方法。

(5) 出発材は少なくともその表面が多結晶ケイ素又は SiO_2 よりなることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか1項に記載のケイ素の製造方法。

(6) 出発材を鉛直軸心回りに回転させることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか1項に記載のケイ素の製造方法。

(7) 出発材へ向けて、シランとハロゲンとの反応火炎を放射させ、前記出発材表面にケイ素を析出させると共に、この析出したケイ素を溶融滴下させ、出発材下方にて捕集して得ることを特徴とするケイ素の製造方法。

(8) 溶融滴下するケイ素を不活性ガスと接触させて冷却し、粒状物として捕集することを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載のケイ素の製造方法。

(9) ハロゲンは塩素であることを特徴とする特許請求の範囲第7項又は第8項に記載のケイ素

の製造方法。

(10) 出発材は少なくともその表面が多結晶ケイ素又はSiO₂よりなることを特徴とする特許請求の範囲第7項ないし第9項のいずれか1項に記載のケイ素の製造方法。

(11) 出発材を鉛直軸心回りに回転させることを特徴とする特許請求の範囲第7項ないし第10項のいずれか1項に記載のケイ素の製造方法。

(12) 上下方向に延在すると共に、反応室ガスの排出口が形成された容器と、

該容器内の上部に垂設された出発材と、

該容器内において、出発材の下部へ向けて設置された、少なくともハロゲンガス供給管とケイ素原料化合物供給管とが接続される火炎発生用のバーナと、

該容器の底部に設けられたケイ素析出装置と、を備えてなることを特徴とするケイ素の製造装置。

(13) 前記容器は、その下部に冷却ガス導入

素を製造する方法としては、いわゆるジーマンス法が広く用いられている。

ジーマンス法は、ベルジャ内に設置したシリコンの細棒を通电加熱しておき、このベルジャ内にクロロシランと水素の混合ガスを供給して反応させ、該シリコン細棒表面にケイ素を析出成長させるものである。このジーマンス法は、例えば99.999999%（エイトナイン）以上の高純度のケイ素を得ることができるが、反面、ケイ素の析出成長のための単位反応面積が小さいので、生産性が低い。また、ベルジャ表面からの熱放散が大きく、反応に要する電力消費量が大きく、生産コストが極めて高くなる。

電力消費量の極めて少ない高純度ケイ素の製造方法として、例えば特開昭57-140308には、流動反応器中にケイ素微粒子をクロロシランガス流で流動させ、このクロロシランを水素還元する又は熱分解することにより、ケイ素を顆粒状に成長させて得る方法が開示されている。この特開昭57-140308の方法によれば、ジ-

入口が形成されると共に、前記出発材よりも下方の容器高さ方向中途位置に冷却ガスの排出口が形成されていることを特徴とする特許請求の範囲第12項に記載のケイ素の製造装置。

(14) 前記出発材は、容器頂部に設置された回転出発材装置の鉛直回転軸下端に装着されていることを特徴とする特許請求の範囲第12項又は第13項に記載のケイ素の製造装置。

(15) 前記バーナは、前記出発材の斜め下方位置に設置されていることを特徴とする特許請求の範囲第12項ないし第14項のいずれか1項に記載のケイ素の製造装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はケイ素の製造方法及び装置に係り、更に詳しくは高純度のケイ素を連続的に製造することができる方法及び装置に関するものである。

〔従来の技術〕

高純度ケイ素は、半導体集積回路の基板などとして広く利用されている。このような高純度ケイ

素を製造する方法としては、シリコン細棒を通电加熱させる必要がないので、電力消費量は著しく減少されるものの、生成するケイ素粒子が高温の反応器内壁面と接触し、反応器構成元素が混入し、得られるケイ素の純度が低くなってしまふ。

また、特公昭57-17843には、塩水素炎中にシラン又はクロロシランを供給して熱分解させ、ケイ素を出発材に析出、堆積させる方法が記載されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上述のように、ジーマンス法では高純度ケイ素を得ることができるものの、製造コストが極めて高い。また、特開昭57-140308のように、流動反応器を用いたものでは、電力消費量は少なく、製造コストの低減が可能ではあるものの、反応器内壁面からの不純物質の混入があるので、得られるケイ素の純度が低いものとならざるを得ない。

更に、特公昭57-17843のように、塩水素炎中にシラン又はクロロシランを供給して出発

材表面にケイ素を析出、堆積する方法では、連続的なケイ素の製造ができない。即ち、熱分解反応によって生じたケイ素は出発材表面に析出、堆積し、この出発材が次第に成長する。ところで、これらの熱分解反応は密閉容器内において行われるものであり、出発材も該容器内に装入設置されている。従って、ケイ素析出量が所定値にまで達したら、一旦製造を停止し、出発材及びその表面に析出したケイ素を容器外に取り出さなければならぬ。この際、反応容器を開放しなければならないので、不活性雰囲気下で得られたケイ素が空気と反応しない低温にまで冷却せねばならず、製造が中断され、効率のよい連続的な製造が行えない。

〔問題点を解決するための手段〕

上記問題点を解決するために、本発明は次の発明を提供するものである。

第1の発明は、出発材へ向けて、ハロゲンと水素との反応火炎を放射させると共に、この火炎中にケイ素原料化合物を供給して前記出発材表面にケイ素を析出させ、かつ、この析出したケイ素を

ケイ素を析出する。

該火炎の操作は、ケイ素原料及びハロゲンの合計に対して化学量論的に水素過剰で行うのが望ましい。但し、 SiH_4 のように水素を発生する原料を使用する場合は、その分だけ供給水素を減ずることができる。ハロゲン過剰であると、ケイ素析出の際、不純物が共に析出するおそれがある。

ハロゲンとしては塩素及び入手し易さの点から塩素が最も好ましい。ケイ素原料化合物としては、熱分解によりケイ素を生じさせるものであれば良いのであるが、ハロゲンと水素との燃焼熱によって十分に分解される化合物が好適である。具体的には SiH_4 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、 SiH_3Cl 及び SiCl_4 の一種又は二種以上が好ましく用いられる。

ハロゲンとして塩素を用いる場合、バーナにおいて、 $\text{H}_2 - \text{Cl}_2$ ガスは次式のように燃焼し、



この発熱によって、原料は例えば、次式のように分解し、ケイ素微粒子を生じる。

希薄調下させ、出発材下方にて捕集して得ることを特徴とするケイ素の製造方法である。

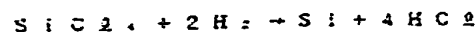
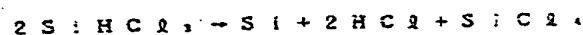
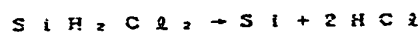
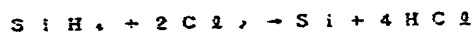
また第2の発明は、この第1の発明において、水素を用いることなく、出発材へ向けてハロゲンとシランとの反応火炎を放射させ、シランの熱分解物たるケイ素を出発材表面に析出させるようにしたものである。

また第3の発明は、上下方向に延在すると共に、反応産ガスの排出口が形成された容器と、該容器内の上部に垂設された出発材と、

該容器内において、出発材の下部へ向けて設置された、少なくともハロゲンガス供給管とケイ素原料化合物供給管とが接続される火炎発生用のバーナと、

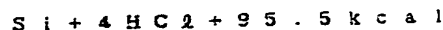
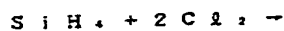
該容器の底部に設けられたケイ素抜出装置と、を備えてなることを特徴とするケイ素の製造装置である。

本発明のうち、特許請求の範囲第1項に係る第1の発明においては、ハロゲンと水素との反応火炎（燃焼火炎）中にてケイ素原料が熱分解され、



本発明のうち特許請求の範囲第7項に係る第2の発明においては、水素は用いられず、シラン（ SiH_4 ）がハロゲンと直に反応し、ケイ素を生じさせる。

このハロゲンとしては、やはり塩素が最も好ましい。塩素とシランとは、次式に従って反応してケイ素を生じさせる。なお、この反応は活発であり、バーナからは火炎が放射される。



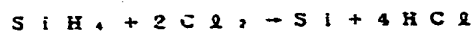
第1及び第2の発明において、発生させる火炎の温度は、当然ながら、ケイ素原料化合物が分解してケイ素を析出させる温度（ SiH_4 で800℃、 SiHCl_3 で1100℃）よりも高くするのであるが、1200℃以上の温度の火炎を発生させるのが好ましい。

第1の発明において、使用する水素は高純度のものが好ましく、製品の必要純度に応じて精製すればよい。例えばエイトナイン以上の製品ケイ素を得るためには、特に H_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 S (H_2S 換算)のそれぞれが1ppm(容量)以下、好ましくは0.5ppm以下、最も好ましくは0.1ppm以下の含有率になるまで精製する。精製法としては通常の方法でもよいが、 $-20^\circ C$ 以下、好ましくは $-80^\circ C$ 以下、最も好ましくは $-150^\circ C$ 以下に冷却した比表面積の大きい多孔物質に接触させるのが好ましい。多孔物質としてはゼオライトが最も有利でシリカゲル、シリカアルミナゲル、活性アルミナ、活性炭がこれに次ぐ。比表面積は $200 m^2/g$ 以上が好ましく、 400 以上であればさらに好ましく、最も好ましくは $600 m^2/g$ 以上である。もう一つの好ましい精製法は水素吸蔵合金(例えば $FeTi$ 、 Mg_2Ni 、 $TiMn_{1.5}$ など)に吸着させた H_2 を脱着する方法である。

使用する Cl_2 についても高純度のものが好ま

(容量)、好ましくは0.1ppm以下の含有率になるまで精製する。精製法としては Cl_2 等を冷却及び/又は加圧して液体状態とし、蒸留するのが最も有利である。

第2の発明において、燃焼反応に供される SiH_4 は、供給する塩素に対して反応式



の化学量論よりも過少に供給するのが望ましい。 SiH_4 を過剰に用いると、 SiH_4 は高価であるばかりでなく、未反応 SiH_4 を系外に取り出す際に空気と接触させると燃焼するからである。

これらのケイ素原料化合物及びハロゲンガスは、必要に応じて予熱することができるが、この場合 $250^\circ C$ 以上、特に好ましくは $350^\circ C$ 以上に予熱するのがよい。しかし、 SiH_4 については $600^\circ C$ 以上に予熱することは好ましくない。なぜならばそれ以上の温度では予熱の際に分解が起きて、供給管やバーナの閉塞が生ずるためである。 Cl_2 については、 $600^\circ C$ 以上に加熱してもよい。

同様必要に応じて精製する。例えばエイトナイン以上の製品を得るためには特に H_2O 、 N_2 のそれぞれが、1ppm(容量)以下、好ましくは0.5以下、好ましくは0.1以下の含有率になるまで精製する。精製法としては、 Cl_2 を冷却及び/又は加圧して液体状態とし、蒸留するのが最も有利である。

ケイ素原料たる SiH_4 、 $SiHCl_3$ 、 $SiCl_4$ 等も必要に応じて精製すればよく、エイトナイン以上の製品ケイ素を得るためには特に P 、 B 、 Sb 、 As のそれぞれが1ppm(水素化合物換算、容量)好ましくは0.5、最も好ましくは0.1ppm以下になるまで精製する。精製は蒸留が最も容易かつ効果があり、有利である。

塩素等のハロゲンとしては高純度のものが望ましく、製品の純度に応じて精製して用いればよい。前記 SiH_4 と同様に塩素中の不純物、特に H_2O 、 N_2 等が製品純度を低下させるからである。例えばエイトナイン以上の製品を得るためには、特に H_2O 、 N_2 のそれぞれが1ppm以下

本発明において、ケイ素析出反応はこれを反応容器中にて行う。この反応容器は、一部又は全部を金属ケイ素製、又は炭化ケイ素製とするのが好ましい。金属ケイ素とする場合、金属ケイ素は耐熱性及び機械的強度が低く、かつ高価であるので、最も好ましくは、内面をケイ素で覆った黒鉛を用いる。なお、反応容器は高温になるのでジャケットを備えた反応容器であってもよい。

本発明において、火災を発生させるには通常のバーナを使用すれば良い。このバーナとしては金属ケイ素製又は炭化ケイ素製バーナを使用するのが好ましい。例えばエイトナイン以上の純度の金属ケイ素を得たい場合には、エイトナイン以上の純度を有する材質の金属ケイ素製バーナを用いるのが好ましい。

バーナの構造としては水素又は SiH_4 とハロゲンとにより火災を発生させ得るものであれば種々の構造のものが使用できる。例えば第4図に示すように多重構造管としたものや、第5図に示すように中央部に空洞部を有する三重構造管とした

ものでもよく、また、水素又は SiH_4 とハロゲンとをそれぞれのバーナより供給するものでもよい。

本発明において、ハロゲンと水素との燃焼火炎あるいは、シランとハロゲンとの反応火炎は、これらが出発材下部に当るように上向き又は斜め上向きにバーナ設置姿勢を設定するのが好ましい。これは、後述のように、出発材に付着したケイ素を出発材底部に集め易くするためである。ただし、第5図のように、三重管形状であって中央部が空洞になっているバーナを用いれば、該バーナを出発材の鉛直下方に設置し得る。

第1の発明及び第2の発明のいずれにおいても、ケイ素化合物の熱分解もしくは、ハロゲンとの反応によりケイ素微粒子が生じる。この微粒子は、出発材に向かって火炎に搬送されて衝突し、この出発材表面に付着する。付着したケイ素微粒子は、火炎の熱により熔融し（又は、火炎中において既に熔融状態にあるものは、その熔融状態を維持し）、出発材底部に集まって液滴となって滴下

本質的には支えない。

出発材下位置にて捕集されるのであるが、本発明においては、落下途中にいてケイ素の液滴を冷却し、固体粒子として捕集するのが好ましい。即ち、液状のまま捕集する場合には、ケイ素融液中への不純物質の解け込みを防ぐために特殊な対策を用いせねばならないが、固体粒子として捕集すれば、そのような配慮が不要であり、かつ捕集後の取扱いが極めて容易となる。

冷却を行うためには、液滴が落下するゾーンに冷却ガスを通風させるのが好ましい。この冷却ガスは、冷却効率を高めるために上向流とするのが好ましい。

不活性ガスはケイ素と反応しないガスであればよいが、コストの面でアルゴンが最適である。冷却ガスの温度は熔融落下ケイ素滴との温度差が大きい程、冷却効率が高くなるので、好ましくは 200°C 以下、最も好ましくは 50°C 以下がよい。また、冷却ガスの上昇流速は、大きい程落下ケイ素滴との接触ガス量が大きく、従って熱交換

する。

また、出発材表面におけるケイ素の熔融の促進ないし維持を図るために、補助的な加熱手段を設けても良い。この補助的な加熱手段としては、ハロゲンと水素とを燃料とするバーナや、高周波誘導加熱装置などを用いることができる。このような補助的な加熱手段は、これらによって出発材側面を加熱するように設けるのが好ましい。このようにすれば、出発材が付着ケイ素によって太酸化することを抑制し得る。

出発材としては、少なくとも表面がケイ素多結晶又は SiO_2 からなるものが用いられる。純度の極めて高いケイ素を得る場合には、この出発材を構成するケイ素もそれだけ高純度のケイ素製のものとし、かつ内部からの不純物質の出発材表面への拡散を防ぐために、出発材全体を高純度ケイ素製とするのが好ましい。

また、この出発材表面になるべく均等にケイ素が付着するように、この出発材はその鉛直軸心回りに回転させるのが好ましいが、静止していても

量が大きくなって好ましいが、過度に大きいと落下ケイ素滴が上方へ吹き飛ばされてしまうので、好ましくない。従って、 0.1 ないし 10 m/sec の範囲が好ましく、 0.3 ないし 5 m/sec の範囲が最も好ましい。

第1図は本発明の実施例に係るケイ素の製造装置の構成を示す断面図である。

10は容器であって、上下方向に延在し、容器内を外部から密封し得る構成を有している。

容器10の上部には回転駆動装置12が設置されており、該回転駆動装置12の鉛直回転軸14は、容器10の上面を貫通して容器10内に挿入され、この鉛直回転軸14の下端に出発材（本実施例においては高純度ケイ素多結晶）16が装荷されている。

なお、鉛直回転軸14が容器10の上面を貫通する部分には、シール装置18が設けられている。このシール装置18としては、接触式、非接触式のいずれでもよいが、摺動による微少塵埃の発生がない非接触式シール装置が好ましい。非接

触式の場合、シール部を通じて前述の不活性ガスを外部から内部に向けて流入させるのがよい。

出発材16の斜め下方には、出発材16の下部に向けてバーナ20が設置されている。このバーナ20は、生産性を向上させるために、複数本設置するのが好ましい。

バーナ20には、塩素等のハロゲンガスの供給管22とケイ素原料化合物供給管24が接続されると共に、更に本実施例においては水素を供給するための配管26が接続されている。容器10の上部には、バーナ20で発生する反応火炎の廃ガスを排出するための排出口28が設けられている。

容器10の下部には、シール手段付のケイ素抽出装置30が設置されている。本実施例において、この抽出装置30は、3室に区画された格納室32、34、36を有し、各室の間及び格納室32、36の外側壁面部は、開閉可能でかつ閉鎖動作時には密封可能な仕切板38a~dが設置されている。そして、各格納室32、34、36内

一方、容器10の底部(本実施例では格納室34の底部)に形成された冷却ガスの導入口42から容器10内に導入された冷却ガスは、容器10内を上昇し、この滴下する溶融ケイ素の粒子43と接触し、これを冷却固化せしめる。冷却ガスの大部分は冷却ガスの排出口44から容器10外に排出される。また、一部の冷却ガスは、容器内を更に上昇し反応廃ガスの排出口28から容器10外に抜き出される。冷却固化したケイ素粒子は、格納室42内の受器40中に落下し、一旦貯留される。

なお、容器10から排出された冷却ガスは熱交換器によって冷却し、再び容器10内に供給するのがコスト的に有利である。

装置の移動を継続し、格納室34内の受器40内に所定量のケイ素が貯留した場合、仕切板38cを開けて格納室34内の受器40を格納室36に移動させる。そして、仕切板38bを開けて格納室32内の受器40を代わりに格納室34内に導入する。なお、仕切板38b、38cを開

には粒子の受器40が装入されている。また、格納室34の底部には、不活性ガスよりなる冷却ガスを導入する導入口42が開設されている。そして、容器10の高さ方向中途位置で出発材16よりも下方の部分には、冷却ガスの排出口44が開設されている。

このように構成されたケイ素の製造装置の動作例を次に説明する。

まず、回転駆動装置12を駆動させて出発材16を回転させる。そして、バーナ20から出発材16の下部に向けて火炎46を放射する。バーナ20の先端から噴出されたケイ素原料物質は、火炎46中にて反応、分解し出発材16の表面にケイ素として析出する。なお、火炎46中にて生じたケイ素は、この火炎中にて既に溶融状態となる場合もあり、固相として出発材16表面に析出する場合もある。いずれの場合も、出発材16の表面に析出したケイ素は、液滴48となって出発材16から滴下される。また、反応廃ガスは排出口28から容器外に排出される。

けるに先立って不活性ガス導入口32a、35aからそれぞれ格納室32、36内に不活性ガスを導入し、これら格納室32、36内の雰囲気の不活性ガス雰囲気としておく。

格納室36に移された受器40は、その内部に保持するケイ素粒子の温度が十分に低下した後、仕切板38dを開けて装置外に取り出される。また、格納室32内には、仕切板38aを開けて別の受器40を導入する。

このように、本発明装置によれば、出発材16上に析出するケイ素は連続的に溶融滴下されるので、出発材16が常時ほぼ同一寸法を維持する。そのため、ケイ素の析出成長による装置駆動の停止を行う必要がなく、連続的に高純度ケイ素の製造を行うことが可能である。

なお、火炎46から受ける熱により、出発材16の表面に析出したケイ素は溶融する又は溶融状態を維持するのであるが、この溶融の熱量が不足する場合、或いは溶融速度を増大させるために、高周波誘導加熱装置等の補助加熱装置50を

設置してもよい。このような補助加熱装置50を設置することにより、析出物が出発材16の側面に固相として付着成長し、出発材16を太径にさせることを防止することができる。なお、高周波誘導加熱装置の代わりに、出発材16の側面に向けて火炎を放射する補助バーナ52を設置してもよい。この場合、バーナ52にはケイ素原料物質は供給せず、ハロゲンガスと水素との燃焼火炎だけが放射される。

第2図は本発明の異なる実施例に係るケイ素の製造装置の構成を示す断面図である。この第2図の実施例装置においては、ケイ素抽出装置が第1図のものと相違している。即ち、この第2図の実施例装置においては、容器10の底部に網状部材54が斜めに傾斜して設置しており、網状部材54上に落下したケイ素粒子は、容器10の側壁に設けられた抜出口56から容器10外に抜き出される。

なお、容器10の底部には冷却ガスの導入口42が設けられており、冷却ガスはこの導入口

例においては、排出口56はロータリーバルブ58等、容器内部の密封状態を維持した状態で粒子を排出させ得る排出装置を設けるのが好ましいが、容器10内の圧力が大気圧よりも相当程度高い場合には、このような排出装置は必ずしも設置しなくともよい。

第3図において、その他の構成は第1図及び第2図と同様であるので、同一部材に同一符号を付してその説明を省略する。

なお、図上の装置は、本発明の一例であって、本発明は他の態様においても実施し得る。例えば、バーナを第5図のような三管とし、中央部を空洞としておけば、このバーナは出発材16の鉛直下方に設置することができる。この場合、出発材16から滴下するケイ素粒子は、バーナの中央の空洞部を通過して落下することになる。

また、液滴48を冷却することなく融液状で捕集しても良い。この場合は、受器40として高純度ケイ素製容器又は高純度ケイ素で内張りされた容器を用い、かつ容器に適宜の冷却手段を付設す

42から容器10内に入り、網状部材54を通過してケイ素粒子を冷却した後、容器10内を上昇する。なお、網状部材54にパイプレータを設置し、粒子に振動を与えて抜き出すことも可能である。また、排出口56にはロータリーバルブや不活性ガスシール装置を設け、空気が容器10内に流入することを防止するのが好ましい。但し、容器10内の圧力が大気圧よりも相当程度高くなるように冷却用ガスを導入口42から導入すれば、このようなシール装置は設置しなくともよい。

第2図のその他の構成は、容器10を上下に互ってほぼ等径の筒形状としたこと以外は第1図の装置同様であり、同一部分に同一符号を付してその説明を省略する。

第3図は本発明の更に異なる実施例に係るケイ素の製造装置を示す断面図である。この第3図の実施例装置においては、容器10の底部がテーパ形状に設けられており、容器10の底部に貯留したケイ素粒子は容器10底部の抜出口58から容器10外に抜き出される。なお、この第3図の実施

れば良い。

【作用】

第1の発明においては、ケイ素化合物の熱分解によりケイ素が生じる。また、第2の発明においてはシラン(SiH₄)とハロゲンとの燃焼反応によってケイ素が生じる。生じたケイ素は出発材表面に析出すると共に、この出発材から溶融滴下し、捕集される。

このように、ケイ素の付着する出発材それ自体の成長はないので、高純度のケイ素を長い時間連続的に製造できる。また、ジーマンス法のような莫大な電力消費がなく、電力原単位の小さい、従って安価なケイ素を製造できる。

更に、第2の発明においては、水素を用いていないので、水素のコスト分だけ原料コストを低下し得る。また、水素に由来する不純物の混入が回避されるので、一層高純度のケイ素を製造することが容易である。

而して、本発明によって得られる高純度ケイ素は、単結晶化、薄板に切断、研削工程を経て半導

体炭炭回路製造用基板として利用することができる。

[実施例]

以下、第1及び第2の発明の実施例として具体的な製造例を説明する。

実施例1

第1図に示す装置を用い、以下の条件及び手順にて粒状の高純度ケイ素の製造を行った。

即ち、バーナ20に H_2 を 100 l/min 及び Cl_2 を 85 l/min で供給して燃焼させ、この火炎内に $SiHCl_3$ を 10 l/min で吹き込んでこの火炎を 100 mm 径長さ 500 mm のケイ素多結晶体からなる出発材に吹き付けてケイ素を析出付着させると共に、下部を炭によって溶融し、融解ケイ素を自然滴下させた。

なお、出発材は、鉛直軸心回りに 1 r.p.m. で回転させた。生成 HCl と未反応 H_2 を含む廃ガスは排出口28から排出した。

一方、 25°C のアルゴンを 188 l/min で導入口42より供給して、この上昇流(0.4 m

bで得られた。得られたケイ素の純度はエイトナイン以上であった。

[効果]

以上詳述した通り、本発明によれば、高純度のケイ素を、装置稼働工程に中断を加えることなく、連続的に製造することができる。また、電力消費量が極めて低くであり、しかもケイ素生成速度が著しく速いので、ケイ素の製造単価が極めて低廉なものとなる。

4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図、第3図はそれぞれ本発明の実施例装置の構成を示す断面図である。また、第4図(a)、(b)及び第5図はバーナの構造を示す概略的な断面図である。

- 10…容器、16…出発材、20…バーナ、
- 30…固形物排出装置、
- 32、34、36…格納室、40…受器、
- 50、52…補助加熱装置。

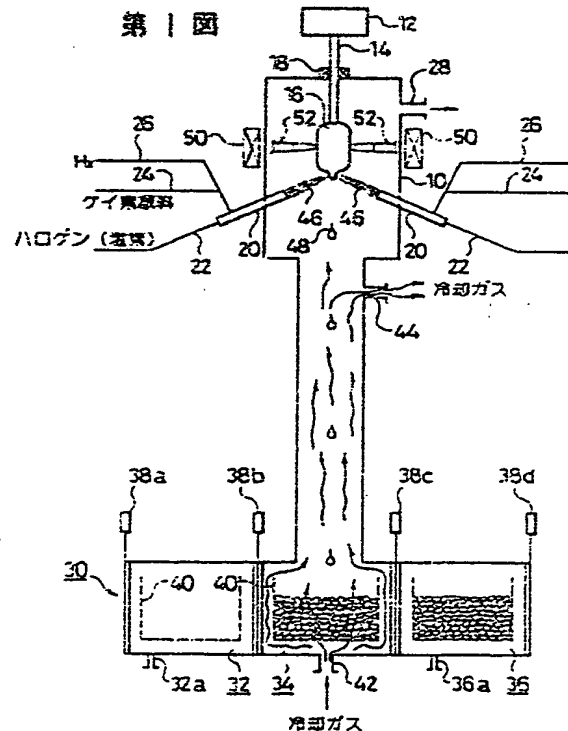
/sec)により滴下ケイ素を冷却固化させて受器40に収容した。受器40が満たされた後、仕切板38a~dを操作して粒状ケイ素を外部へ取出した。ケイ素の平均取得速度は 0.46 kg/h であった。

原料 H_2 は、液体窒素で冷却したモレキュラーシーブに接触させたものを用い、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 O_2 、 S (H_2S 換算)はいずれも 0.1 ppm (容量)であった。原料 $SiHCl_3$ は、蒸留したものを用い、 P 、 B 、 Sb 、 As (いずれも水素化合物換算)含有率はいずれも 0.1 ppm (容量)以下であった。

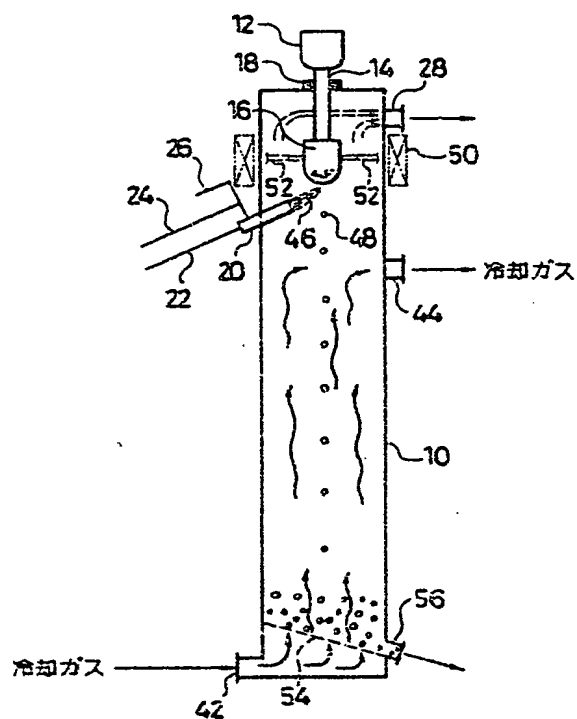
得られたケイ素の純度はエイトナイン以上であった。

実施例2

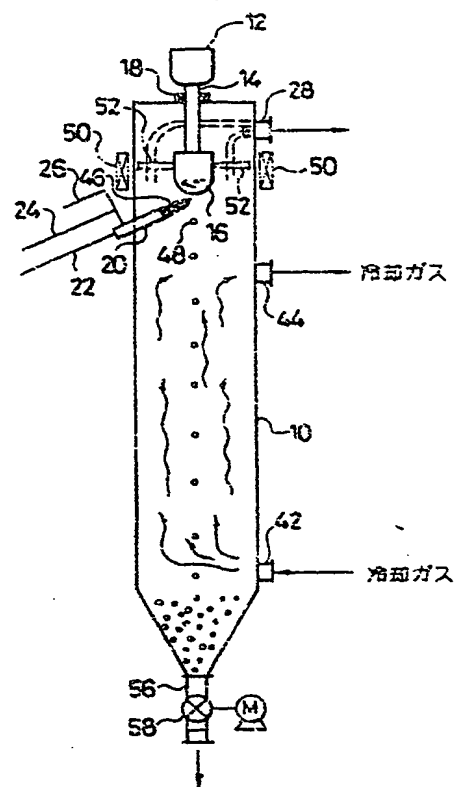
実施例1において、 $SiHCl_3$ の代りに、 SiH_4 を 10 l/min で供給した。また、 Cl_2 は 21 l/min に減少させると共に、 H_2 の供給を止めた。この他は実施例1と同じ操作を行った。その結果、ケイ素が 0.40 kg/h



第 2 圖



第 3 回



第 4 圖

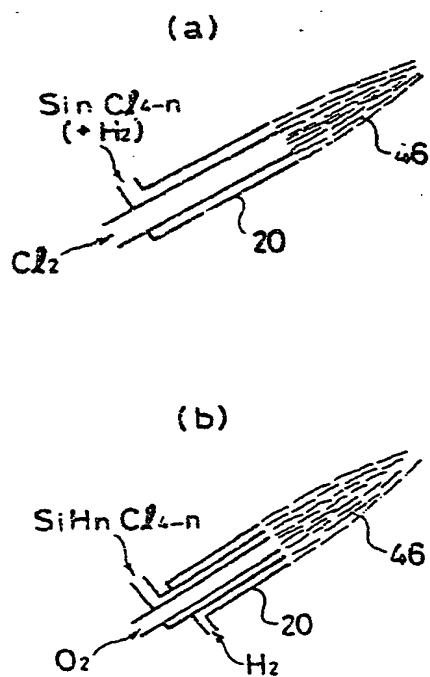


图 5 兼

